

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-200229

(43)Date of publication of application : 19.07.1994

(51)Int.Cl. C09J175/06

(21)Application number : 04-045479 (71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 03.03.1992 (72)Inventor : MOCHIZUKI KOICHI

(54) POLYURETHANE ADHESIVE AND PRODUCTION OF ARTICLE COVERED WITH DECORATIVE SHEET USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a polyurethane adhesive excellent in initial tack, bonding strength in an ordinary state and heat resistance by mixing a base, prepared by mixing a thermoplastic polyester-based urethane resin with a specified tackifier and dissolving the mixture in a solvent, with a polyisocyanate curing agent.

CONSTITUTION: A base is prepared by mixing a thermoplastic polyester-based urethane resin with a tackifier comprising a phenol-modified xylene/ formaldehyde resin and/or a phenol-modified mesitylene/formaldehyde resin and dissolving this mixture in a solvent. This base is mixed with a polyisocyanate curing agent to obtain a polyurethane adhesive. This adhesive is applied to the back of a decorative sheet and dried, and the sheet is applied to a curved or irregular-surface core material and bonded to obtain an article covered with a decorative sheet.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.11.1992

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 21.09.1995

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Polyurethane adhesive which consists of base resin which blended phenol conversion xylene-formaldehyde resin or/and phenol conversion mesitylene formaldehyde resins with thermoplastic polyester system urethane resin as a tackifier, and dissolved this in the solvent, and a poly isocyanate curing agent.

[Claim 2] The manufacture approach of the makeup sheet covering material characterized by making the rear face of a makeup sheet apply and dry polyurethane adhesive according to claim 1, and covering and pasting this up on the core material which has a curved surface or a concave convex.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the manufacture approach of the makeup sheet covering material which uses polyurethane adhesive and these adhesives.

[0002]

[Description of the Prior Art] The polyurethane adhesive which consists of base resin which dissolved thermoplastic polyester system urethane resin in the solvent, and a poly isocyanate curing agent is excellent in ordinary state bond strength or thermal resistance, and is widely used for adhesion of various ingredients, such as plastics, a metal, and wood.

[0003] However, this kind of polyurethane adhesive does not have an enough initial adhesive property. For example, when using these adhesives, covering and pasting up a makeup sheet on the core material which has a curved surface or a concave convex and manufacturing makeup sheet covering material, it is difficult to generate a float between the curved surface of a makeup sheet and a core material, or a concave convex immediately after lamination, and to obtain the good product of quality by repulsion of a makeup sheet.

[0004] Blending a tackifier is known in order to improve the initial adhesive property of polyurethane adhesive. As this tackifier, terpene resin, phenol resin, terpene phenol resin, rosin resin, and xylene resin are mentioned (for example, September 25, Showa 62 refer to Nikkan Kogyo Shimbun issue "polyurethane resin handbook" 441 - 445 pages).

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, even if it uses the polyurethane adhesive which blended the above tackifiers, when covering and pasting up a makeup sheet on the core material which has a curved surface or a concave convex, a float is still generated between the curved surface of a makeup sheet and a core material, or a concave convex immediately after lamination, and, still, an initial adhesive property is not enough. Moreover, when such a tackifier is blended, there is also a problem that the thermal resistance of polyurethane adhesive falls.

[0006] It is in this invention solving the above-mentioned trouble, and both the places made into that purpose using the polyurethane adhesive excellent in an initial adhesive property, ordinary state bond strength, and thermal resistance, and these adhesives, and offering the approach of manufacturing the makeup sheet covering material which has a curved surface or a concave convex.

[0007]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, this artificer examined in the detail various kinds of tackifiers blended with polyurethane adhesive. Consequently, it found out that there was effectiveness excellent in the specific tackifier. That is, the polyurethane adhesive of this invention consists of base resin which blended phenol conversion xylene-formaldehyde resin or/and phenol conversion mesitylene formaldehyde resins with thermoplastic polyester system urethane resin as a tackifier, and dissolved this in the solvent, and a poly isocyanate curing agent.

[0008] Moreover, the manufacture approach of the makeup sheet covering material this invention makes the rear face of a makeup sheet apply and dry the above-mentioned polyurethane adhesive, and covers and pastes this up on the core material which has a curved surface or a concave convex.

[0009] The thermoplastic polyester system urethane resin used for this invention is elastomer resin

which consists of a linear macromolecule which the activity hydroxyl group of the saturated polyester resin which has the end hydroxyl group obtained by the condensation reaction of polybasic acid and a multiple-valued hydroxyl compound, and the isocyanate radical of a diisocyanate compound are made to react with the equivalent mostly, is obtained, and has a urethane bond in a chain. Generally as for the average molecular weight, the thing of 10,000-500,000 is used.

[0010] In this case, as polybasic acid, saturation dicarboxylic acid, such as an adipic acid, an azelaic acid, a sebacic acid, a terephthalic acid, isophthalic acid, a phthalic acid, and a succinic acid, is used. Moreover, as a multiple-valued hydroxyl compound, saturation dihydric alcohol, such as ethylene glycol, propylene glycol, 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, neopentyl glycol, a diethylene glycol, triethylene glycol, a polyethylene glycol, and a polypropylene glycol, is used.

[0011] Moreover, as the activity hydroxyl group of saturated polyester resin, and a diisocyanate compound made to react, tolylene diisocyanate, diphenylmethane diisocyanate, hexamethylene diisocyanate, xylylene diisocyanate, cyclo hexylmethane diisocyanate, etc. are used. Since especially thermoplastic polyester system urethane resin using [using an adipic acid as polybasic acid] 1,4-butanediol and 1,6-hexanediol as a multiple-valued hydroxyl compound has the early crystal rate, it excels in respect of the initial adhesive property, and it is suitable.

[0012] In this invention, optimum dose combination of phenol conversion xylene-formaldehyde resin or/and the phenol conversion mesitylene formaldehyde resins is carried out as a tackifier, this is dissolved in a suitable solvent, and base resin is prepared by the above-mentioned thermoplastic polyester system urethane resin.

[0013] The above-mentioned phenol conversion xylene-formaldehyde resin is oligomer which is made to add and carry out after condensation of the formaldehyde further, and is obtained, when phenols are made to react to the usual xylene-formaldehyde resin which is made to carry out addition condensation of meta xylene and the formaldehyde, and is obtained and superfluous phenols remain. In this case, generally the ratio of xylene-formaldehyde resin and phenols is set to 5:5-7:3 by weight. Moreover, phenol conversion mesitylene formaldehyde resins are replaced with the above-mentioned meta xylene, are obtained using a mesitylene, and are oligomer. Generally the ratios of a xylene or mesitylene formaldehyde resins, and phenols are 5:5-7:3 by weight, and, generally, as for the average molecular weight, the thing of 200-5000 is used for any oligomer.

[0014] As phenols made to react to a xylene or mesitylene formaldehyde resins, it is independent, or a phenol, cresol, a bisphenol propane, bisphenol methane, resorcinol, a pyrocatechol, hydroquinone, p-t-butylphenol, p-octyl phenol, p-cyclohexyl phenol, a p-t-aminophenol, p-phenylphenol, a bisphenol sulfone, the bisphenol ether, etc. mix two or more sorts, and are used. It is desirable to mix and use a p-t-butylphenol independent or p-t-butylphenol, and a phenol especially. Such phenol conversion xylene-formaldehyde resin and phenol conversion mesitylene formaldehyde resins are marketed, and can come to hand easily.

[0015] phenol conversion xylene-formaldehyde resin or/and phenol conversion mesitylene formaldehyde resins -- the thermoplastic polyester system urethane resin 100 weight section -- receiving -- the 10 - 200 weight section -- the 30 - 150 weight section is blended preferably. If ordinary state bond strength falls under in 10 weight sections and these loadings exceed the 200 weight sections, an initial adhesive property will fall.

[0016] As a solvent which dissolves resin compounds, such as this, it is independent, or ethyl acetate, a methyl ethyl ketone, an acetone, toluene, a xylene, dichloromethane, 1,1,1-trichloroethane, etc. mix two or more sorts, and are used. Generally solvents, such as this, are used in the range of the 50 - 5000 weight section to the resin compound 100 weight section.

[0017] Moreover, as a poly isocyanate curing agent used by this invention, alicyclic poly isocyanates, such as aliphatic series poly isocyanate; isophorone diisocyanate, such as aromatic series poly isocyanate; hexamethylene di-isocyanate, such as tolylene diisocyanate, diphenylmethane diisocyanate, xylylene diisocyanate, and triphenylmethane triisocyanate, 2 and 2, and 4-trimethyl hexamethylene di-isocyanate, hydrogenation tolylene diisocyanate, and hydrogenation diphenylmethane diisocyanate, are used. The poly isocyanate curing agents, such as this, are independent, or mix two or more sorts and are used.

[0018] The polyurethane adhesive of this invention is 2 liquid mixed adhesive which consists of aforementioned base resin and an aforementioned curing agent, and just before using it, it usually

mixes base resin and a curing agent. Generally a curing agent is mixed and used in the range of the 1 - 200 weight section to the thermoplastic polyester system urethane resin 100 weight section in said base resin. In addition, an inorganic bulking agent, a coloring agent, a stabilizer, a reaction accelerator, etc. may be added if needed.

[0019] In this way, the polyurethane adhesive of this invention obtained is excellent in an initial adhesive property, ordinary state bond strength, thermal resistance, a water resisting property, etc., and is widely used for adhesion of various ingredients, such as plastics, a metal, and wood. It is used suitable for manufacture of the makeup sheet covering material which has the curved surface or concave convex as which a strong initial adhesive property is required especially.

[0020] Below, the manufacture approach of makeup sheet covering material of having a curved surface or a concave convex is explained. The core material which has a makeup sheet, a curved surface, or a concave convex is prepared. the sheet with which the solid color or the alphabetic character which consists of synthetic resin, such as vinyl chloride resin, vinylidene chloride resin, polyethylene resin, polypropylene resin, polystyrene resin, ABS plastics, polyamide resin, polyester resin, polyurethane resin, polyvinyl alcohol resin, ethylene-vinyl acetate copolymerization resin, and chlorination polypropylene resin, and the pattern were printed as a makeup sheet, and wood stuck, and a plate sheet and synthetic resin were infiltrated -- it attaches and metallic foils, such as a plate sheet and aluminum foil, paper, cloth, etc. are used.

[0021] The Plastic solid whose cross section which consists of metals, such as wood, such as synthetic resin, such as vinyl chloride resin, vinylidene chloride resin, polyethylene resin, polypropylene resin, polystyrene resin, ABS plastics, polyamide resin, polyester resin, polyurethane resin, polyvinyl alcohol resin, ethylene-vinyl acetate copolymerization resin, and chlorination polypropylene resin, natural wood, a plywood, a particle board, the hard fiber board, the half-rigid fiber board, and laminate lumber, aluminum, iron, and stainless steel, is an anomaly as a core material which has a curved surface or a concave convex is used.

[0022] First, a makeup sheet is supplied, the polyurethane adhesive of this invention is applied to the rear face of this makeup sheet, and it dries by that post heating wind etc. Spreading of adhesives is performed by a knife coating machine, a roll coater, a curtain flow coater, the spray, etc., and spreading thickness is usually 1-500 micrometers. It is 5-300 micrometers preferably. It is applied so that it may become. desiccation -- general -- ordinary temperature -100 degree C -- desirable -- about 40-60 degrees C -- 1 second - 30 minutes -- desirable -- 5 seconds - a 1-minute about room -- it is carried out.

[0023] Subsequently, this makeup sheet is covered along the front face of the core material which has a curved surface or a concave convex, and it is stuck by pressure with a roll etc., or adsorbs with the rubber plate of a vacuum forming machine etc. Generally a pressure is performed with 0.1 - 10 kg/cm (linear pressure) extent in an instant. although the combination of a makeup sheet and a core material is not restricted at all -- especially a suitable combination -- a synthetic-resin sheet, wood and a synthetic-resin sheet, a metal and a synthetic-resin sheet, and synthetic resin -- it attaches and they are a plate sheet and wood. In this way, the makeup sheet covering material which has a curved surface or a concave convex is manufactured.

[0024]

[Function] If phenol conversion xylene-formaldehyde resin or/and phenol conversion mesitylene formaldehyde resins contain as a tackifier in the polyurethane adhesive which consists of base resin which dissolved thermoplastic polyester system urethane resin in the solvent, and a poly isocyanate curing agent, adhesives excellent in both an initial adhesive property, bond strength, and thermal resistance will be obtained. The reason is not clear. Such a tackifier is not used for the conventional polyurethane adhesive, but is unique at this point.

[0025] Moreover, the rear face of a makeup sheet is made to apply and dry the above-mentioned polyurethane adhesive, and if this is covered and pasted up on the core material which has a curved surface and a concavo-convex side, since the initial adhesive property is excellent, the float by repulsion of a makeup sheet will not generate these adhesives between the makeup sheet just behind lamination, the curved surface of a core material, or a concave convex.

[0026]

[Example] Hereafter, the example and the example of a comparison of this invention are shown.

As example 1 thermoplastic-polyester system urethane resin, as a tackifier, the t-butylphenol conversion xylene-formaldehyde resin (NIKANORU HP100: Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc. make) 100 weight section was dissolved in the dichloromethane 450 weight section, and base resin was prepared with an adipic acid / butanediol / tolylene diisocyanate (DESUMO call 400: Bayer make) 100 weight section. In this base resin 100 weight section, the crude diphenylmethane diisocyanate (Sumi Joule 44V20: Sumitomo Bayer make) 5 weight section was mixed as a curing agent, and polyurethane adhesive was manufactured in it.

[0027] A profile laminator (PL-300: business-affairs company make in a round head) is used. 170 micrometers in thickness A vinyl-chloride-resin sheet is supplied the rate for 15m/. It is 100 micrometers about the above-mentioned adhesives at a knife coating machine to the one side. Thickness applies. Pass a 40-degree C hot-air-drying furnace, and it was made to dry, and covering so that this may be applied to both edges on the back and may be wrapped in from the front face of the core material which consists of the half-rigid fiber board of a cross-section anomaly, it was stuck by pressure with the sticking-by-pressure roller, and makeup sheet covering material (building materials) was manufactured. In addition, the above-mentioned core material is 20mm in die length of 2m, width of face of 100mm, and thickness, and two U character-like slots whose R of about 5mm and an angle the depth and width of face is 2mm are established in the front face in the die-length direction at intervals of 70mm.

[0028] Moreover, the above-mentioned profile laminator is equipped with the supply roll which sends out a makeup sheet continuously, the knife coating machine which applies adhesives to a makeup sheet, the air forced oven which dries the applied adhesives, the core-material feeder which supplies the core material of fixed die length, the sticking-by-pressure roll which sticks a makeup sheet by pressure along with the curved surface or the concave convex of a core material while covering a makeup sheet to a core material, and the cutter which cuts a makeup sheet according to the die length of a core material. About these makeup sheet covering building materials, an initial adhesive property, ordinary state peel adhesion, and heat-resistant creep nature were measured by the following approach. The result is shown in Table 1.

[0029] (1) About the makeup sheet covering building materials immediately after initial adhesive property manufacture, it judged visually whether abnormalities, such as a float, would be in the makeup sheet of surface concave heights.

[0030] (2) After having cut the flat-surface section of ordinary state peel strength makeup sheet covering building materials in the dimension with a die-length [of 100mm] x width of face of 25mm, making the end section of a makeup sheet exfoliate beforehand and holding this for two days at 20 degrees C, the end section of a core material and a makeup sheet was fixed to the chuck, and peel strength was measured 180 degrees using the autograph with 200mm speed of testing for /in the ambient atmosphere of the temperature of 20 degrees C, and 60% of humidity RH.

[0031] (3) After having cut the flat-surface section of heat-resistant creep nature makeup sheet covering building materials in the dimension with a die-length [of 100mm] x width of face of 25mm, making the end section of a makeup sheet exfoliate beforehand and holding this for two days at 20 degrees C, it held perpendicularly, the upper limit of a core material was fixed, 500g weight was attached in the end section of a makeup sheet, and the 180-degree exfoliation die length after 24-hour progress was measured in the 60-degree C ambient atmosphere.

[0032] The tackifier was changed into a phenol / t-butylphenol conversion xylene-formaldehyde resin (NIKANORU HP210: Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc. make) in example 2 example 1. It is the same as that of an example 1 except it. The result is shown in Table 1.

[0033] The tackifier was changed into t-butylphenol conversion xylene-formaldehyde resin (NIKANORU HP70: Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc. make) in example 3 example 1. It is the same as that of an example 1 except it. The result is shown in Table 1.

[0034] The tackifier was changed into t-butylphenol conversion xylene-formaldehyde resin (NIKANORU HP120: Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc. make) in example 4 example 1. It is the same as that of an example 1 except it. The result is shown in Table 1.

[0035] In example 5 example 1, it changed into an adipic acid / hexandiol / tolylene diisocyanate (DESUMO call 500: Bayer make) as thermoplastic polyester system urethane resin. Except it, it is the same as that of an example 1. The result is shown in Table 1.

[0036] The loadings of a tackifier were changed into 30 weight sections in example 6 example 1. It is the same as that of an example 1 except it. The result is shown in Table 2.

[0037] The loadings of a tackifier were changed into 50 weight sections in example 7 example 1. It is the same as that of an example 1 except it. The result is shown in Table 2.

[0038] The loadings of a tackifier were changed into the 150 weight sections in example 8 example 1. It is the same as that of an example 1 except it. The result is shown in Table 2.

[0039] The tackifier was changed into t-butylphenol conversion mesitylene formaldehyde resins (NIKANORU HP150: Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc. make) in example 9 example 1. It is the same as that of an example 1 except it. The result is shown in Table 2.

[0040] In example 10 example 1, it changed into an adipic acid / hexandiol / tolylene diisocyanate (DESUMO call 500: Bayer make) as thermoplastic polyester system urethane resin. Moreover, the tackifier was changed into t-butylphenol conversion mesitylene formaldehyde resins (NIKANORU HP150: Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc. make). It is the same as that of an example 1 except it. The result is shown in Table 2.

[0041] The tackifier was changed into xylene-formaldehyde resin (NIKANORUH: Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc. make) in example of comparison 1 example 1. It is the same as that of an example 1 except it. The result is shown in Table 3.

[0042] The tackifier was changed into t-butylphenol resin (HITANORU 643KN: Hitachi Chemical Co., Ltd. make) in example of comparison 2 example 1. It is the same as that of an example 1 except it. The result is shown in Table 3.

[0043] The tackifier was changed into terpene phenol resin (TAMANORU 803 Arakawa chemistry company make) in example of comparison 3 example 1. It is the same as that of an example 1 except it. The result is shown in Table 3.

[0044] The tackifier was changed into rosin ester resin (rosin ester H: the Arakawa chemistry company make) in example of comparison 4 example 1. It is the same as that of an example 1 except it. The result is shown in Table 3.

[0045] The tackifier was changed into cumarone indene resin (cumarone V120: the Nippon Steel chemistry company make) in example of comparison 5 example 1. It is the same as that of an example 1 except it. The result is shown in Table 3.

[0046]

[Table 1]

		実 施 例				
		1	2	3	4	5
接 着 剤 の 組 成 (重 量 部)	<u>熱可塑性ポリエステル系ウレタン樹脂</u>					
	・ アジピン酸 / ブタンジオール / トリレンジイソシアネート (デスモコール400)	100	100	100	100	—
	・ アジピン酸 / ヘキサジオール / トリレンジイソシアネート (デスモコール500)	—	—	—	—	100
	<u>粘着付与剤</u>					
	・ ｔ-ブチルフェノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂 (ニカノールHP100)	100	—	—	—	100
	・ フェノール / ｔ-ブチルフェノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂 (ニカノールHP210)	—	100	—	—	—
	・ ｔ-ブチルフェノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂 (ニカノールHP70)	—	—	100	—	—
接 着 性	・ ｔ-ブチルフェノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂 (ニカノールHP120)	—	—	—	100	—
	<u>溶剤</u>					
	・ ジクロルメタン	450	450	450	450	450
	<u>ポリイソシアネート 硬化剤</u>					
接 着 性	・ ジフェニルメタンジイソシアネート	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5
	<u>初期接着性</u> (接着直後の異常の有無)	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	<u>常態剥離強度</u> (kg/25mm幅) (20℃ × 60%RH)	3.5	3.6	3.4	3.3	3.7
接 着 性	<u>耐熱クリープ</u> (mm/25mm幅) (60℃ × 500 g)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

[0047]

[Table 2]

		実 施 例				
		6	7	8	9	10
接 着 剤 の 組 成 (重 量 部)	<u>熱可塑性ポリエステル系ウレタン樹脂</u>					
	・ アジピン酸/ブタンジオール/トリレンジイソシアネート (デスモコール400)	100	100	100	100	—
	・ アジピン酸/ヘキサジオール/トリレンジイソシアネート (デスモコール500)	—	—	—	—	100
	<u>粘着付与剤</u>					
	・ ｔ-ブチルフェノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂 (ニカノールHP100)	30	50	150	—	—
	・ ｔ-ブチルフェノール変性メシレンホルムアルデヒド樹脂 (ニカノールHP150)	—	—	—	100	100
	<u>溶剤</u>					
	・ ジクロルメタン	450	450	450	450	450
	<u>ポリイソシアネート 硬化剤</u>					
	・ ジフェニルメタンジイソシアネート	29	30	35	32.5	32.5
接 着 性	<u>初期接着性</u> (接着直後の異常の有無)	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	<u>常態剝離強度</u> (kg/25mm幅) (20℃ × 60% RH)	2.9	3.1	3.4	3.2	3.5
	<u>耐熱クリープ</u> (mm/25mm幅) (60℃ × 500 g)	1.0	0.5	1.0	1.0	1.0

[0048]

[Table 3]

		比 較 例				
		1	2	3	3	5
接 着 剤 の 組 成 (重 量 部)	<u>熱可塑性ポリエステル系ウレタン樹脂</u>					
	・ アジピン酸/ブタンジオール/トリレンジイソシアネート(デスモコール400)	100	100	100	100	100
	<u>粘着付与剤</u>					
	・ キシレンホルムアルデヒド樹脂(ニカノールH)	100	—	—	—	—
	・ ｵｰﾌﾟﾁﾙﾌｴﾉｰﾙ樹脂(ヒタノール634KN)	—	100	—	—	—
	・ テルペンフェノール樹脂(タノール803)	—	—	100	—	—
	・ ロジンエステル樹脂(エステルガムH)	—	—	—	100	—
接 着 性	・ クマロンインデン樹脂(クマロンV120)	—	—	—	—	100
	<u>溶剤</u>					
	・ ジクロルメタン	450	450	450	450	450
接 着 性	<u>ポリイソシアネート 硬化剤</u>					
	・ ジフェニルメタンジイソシアネート	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5
	<u>初期接着性</u> (接着直後の異常の有無)	浮き	浮き	浮き	浮き	異常なし
接 着 性	<u>常態剝離強度</u> (kg/25mm幅)(20℃×60%RH)	1.4	0.3	0.1	0.1	1.5
	<u>耐熱クリープ</u> (mm/25mm幅)(60℃×500g)	80<	80<	80<	80<	80<

[0049]

[Effect of the Invention] As above-mentioned, the polyurethane adhesive of this invention blends phenol conversion xylene-formaldehyde resin or/and phenol conversion mesitylene formaldehyde resins with thermoplastic polyester system urethane resin as a tackifier, and becomes it from the base resin which dissolved this in the solvent, and the poly isocyanate curing agent, and both an initial adhesive property, ordinary state bond strength, and thermal resistance are excellent in it compared with the conventional polyurethane adhesive by blending phenol conversion xylene-formaldehyde resin or/and phenol conversion mesitylene formaldehyde resins as a tackifier especially. Moreover, a water resisting property is also excellent. Therefore, these adhesives are widely used for adhesion of various ingredients, such as plastics, a metal, and wood.

[0050] Moreover, the manufacture approach of the makeup sheet covering material this invention

With the outstanding initial adhesive property which the rear face of a makeup sheet is made to apply and dry the above-mentioned polyurethane adhesive, is made to cover and paste this up on the core material which has a curved surface and a concavo-convex field, and adhesives have The makeup sheet covering material which has the curved surface or concave convex which it was prevented that a makeup sheet floats from the curved surface or concave convex of a core material, and excelled [thing] in workability, and was excellent in ordinary state bond strength, thermal resistance, and a water resisting property is obtained. Thus, the makeup sheet covering material obtained is used suitable for building materials, automobile interior material, etc.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

WRITTEN AMENDMENT

----- [a procedure revision]

[Filing Date] November 2, Heisei 4

[Procedure amendment 1]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0013

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[0013] The above-mentioned phenol conversion xylene-formaldehyde resin is oligomer which is made to add and carry out after condensation of the formaldehyde further, and is obtained, when phenols are made to react to the usual xylene-formaldehyde resin which is made to carry out addition condensation of a xylene and the formaldehyde, and is obtained and superfluous phenols remain. In this case, generally the ratio of xylene-formaldehyde resin and phenols is set to 5:5-7:3 by weight. Moreover, phenol conversion xylene-formaldehyde resin is the oligomer which replaced with the above-mentioned xylene and was obtained using the mesitylene. Generally the ratios of a xylene or mesitylene formaldehyde resins, and phenols are 5:5-7:3 by weight, and, generally, as for the average molecular weight, the thing of 200-5000 is used for any oligomer.

[Procedure amendment 2]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0023

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[0023] Subsequently, this makeup sheet is covered along the front face of the core material which has a curved surface or a concave convex, and it is stuck by pressure with a roll etc., or adsorbs with the rubber plate of a vacuum forming machine etc. Generally a pressure is performed with 0.1 - 10 kg/cm (linear pressure) extent in an instant. although the combination of a makeup sheet and a core material is not restricted at all -- especially a suitable combination -- a synthetic-resin sheet, wood and a synthetic-resin sheet, a metal and a synthetic-resin sheet, and synthetic resin -- it attaches and they are a plate sheet and wood. In this way, the makeup sheet covering material which has a curved surface or a concave convex is manufactured.

[Procedure amendment 3]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0048

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[0048]

[Table 3]

		比 較 例			
		1	2	3	4
接 着 剤 の 組 成 (重 量 部)	<u>熱可塑性ポリエステル系ウレタン樹脂</u>				
	・ アジピン酸/ブタンジオール/トリレンジイソシアネート (デスモコール400)	100	100	100	100
	<u>粘着付与剤</u>				
	・ キシレンホルムアルデヒド樹脂 (ニカロールH)	100	—	—	—
	・ トーパチルフェノール樹脂 (ヒタノール634KN)	—	100	—	—
	・ テルペンフェノール樹脂 (タマノール803)	—	—	100	—
	・ ロジンエステル樹脂 (エステルガム H)	—	—	—	100
	・ クマロンインデン樹脂 (クマロン V120)	—	—	—	—
	<u>溶剤</u>				
	・ ジクロルメタン	450	450	450	450
	<u>ポリイソシアネート 硬化剤</u>				
	・ ジフェニルメタンジイソシアネート	32.5	32.5	32.5	32.5
接	初期接着性 (接着直後)	優	優	優	優

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-200229

(43)公開日 平成6年(1994)7月19日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 175/06	J F B	8620-4 J		

審査請求 有 請求項の数 2 (全 10 頁)

(21)出願番号	特願平4-45479	(71)出願人	000002174 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(22)出願日	平成4年(1992)3月3日	(72)発明者	望月 幸一 滋賀県甲賀郡甲西町岩根3737-2

(54)【発明の名称】 ポリウレタン接着剤及びこの接着剤を使用する化粧シート被覆材料の製造方法

(57)【要約】

【目的】 初期接着性、常態接着強度、耐熱性に優れたポリウレタン接着剤及びこの接着剤を使用して曲面又は凹凸面を有する化粧シート被覆材料を得る。

【構成】 熱可塑性ポリエステル系ウレタン樹脂としてアジピン酸/ブタンジオール/トリレンジイソシアネート(デスモコール400:バイエル社)100重量部と、粘着付与剤としてα-ブチルフェノール変成キシレンホルムアルデヒド樹脂(ニカノールHP100:三菱ガス化学社)100重量部とをジクロロメタン450重量部に溶解して主剤を調製する。この主剤100重量部に硬化剤としてジフェニルメタンジイソシアネート5重量部を混合して目的の接着剤を得る。170 μmの塩化ビニル樹脂シートの裏面に上記接着剤を100 μmに塗布し乾燥させ、これを表面に深さと幅が約5mmのU溝のあるファイバーボード芯材の表面に被覆し圧着して目的の被覆材料を得る。貼合せ直後に上記U溝からシートが浮くことはない。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性ポリエステル系ウレタン樹脂に粘着付与剤としてフェノール変成キシレンホルムアルデヒド樹脂又は／及びフェノール変成メシチレンホルムアルデヒド樹脂を配合しこれを溶剤に溶解した主剤と、ポリイソシアネート硬化剤とからなるポリウレタン接着剤。

【請求項2】 請求項1記載のポリウレタン接着剤を化粧シートの裏面に塗布し乾燥させ、これを曲面又は凹凸面を有する芯材に被覆し接着させることを特徴とする化粧シート被覆材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、ポリウレタン接着剤及びこの接着剤を使用する化粧シート被覆材料の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】熱可塑性ポリエステル系ウレタン樹脂を溶剤に溶解した主剤と、ポリイソシアネート硬化剤とからなるポリウレタン接着剤は、常態接着強度や耐熱性に優れ、プラスチック、金属、木材など各種材料の接着に広く使用されている。

【0003】しかし、この種のポリウレタン接着剤は、初期接着性が充分でない。例えば、この接着剤を使用して、化粧シートを曲面又は凹凸面を有する芯材に被覆し接着させて化粧シート被覆材料を製造する場合には、化粧シートの反発により、貼り合わせ直後に化粧シートと芯材の曲面又は凹凸面との間に浮きが発生し、品質の良好な製品を得ることが困難である。

【0004】ポリウレタン接着剤の初期接着性を改良するために、粘着付与剤を配合することは知られている。この粘着付与剤としては、テルペン樹脂、フェノール樹脂、テルペンフェノール樹脂、ロジン樹脂、キシレン樹脂が挙げられている（例えば、昭和62年9月25日 日刊工業新聞社発行「ポリウレタン樹脂ハンドブック」441～445頁参照）。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところが、上記のような粘着付与剤を配合したポリウレタン接着剤を使用しても、化粧シートを曲面又は凹凸面を有する芯材に被覆し接着させる場合には、貼り合わせ直後に化粧シートと芯材の曲面又は凹凸面との間に浮きが依然として発生し、初期接着性はまだ充分でない。また、このような粘着付与剤を配合すると、ポリウレタン接着剤の耐熱性が低下するという問題もある。

【0006】この発明は、上記の問題点を解決するもので、その目的とするところは、初期接着性、常態接着強度、耐熱性がともに優れたポリウレタン接着剤、及びこの接着剤を使用して、曲面又は凹凸面を有する化粧シート被覆材料を製造する方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するため、この発明者は、ポリウレタン接着剤に配合する各種の粘着付与剤について詳細に検討した。その結果、特定の粘着付与剤が優れた効果のあることを見出した。すなわち、この発明のポリウレタン接着剤は、熱可塑性ポリエステル系ウレタン樹脂に粘着付与剤としてフェノール変成キシレンホルムアルデヒド樹脂又は／及びフェノール変成メシチレンホルムアルデヒド樹脂を配合しこれを溶剤に溶解した主剤と、ポリイソシアネート硬化剤とからなる。

【0008】また、この発明の化粧シート被覆材料の製造方法は、上記のポリウレタン接着剤を化粧シートの裏面に塗布し乾燥させ、これを曲面又は凹凸面を有する芯材に被覆し接着させるものである。

【0009】この発明に用いる熱可塑性ポリエステル系ウレタン樹脂とは、多塩基酸と多価ヒドロキシル化合物との縮合反応によって得られる末端水酸基を有する飽和ポリエステル樹脂の活性水酸基と、ジイソシアネート化合物のイソシアネート基とを、ほぼ当量で反応させて得られるもので、分子鎖中にウレタン結合を有する線状高分子からなるエラストマー樹脂である。その平均分子量は、一般に1万～50万のものが用いられる。

【0010】この場合、多塩基酸としては、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、コハク酸などの飽和ジカルボン酸が用いられる。また、多価ヒドロキシル化合物としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどの飽和二価アルコールが用いられる。

【0011】また、飽和ポリエステル樹脂の活性水酸基と反応させるジイソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネート等が用いられる。特に、多塩基酸としてアジピン酸を用い、多価ヒドロキシル化合物として1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオールを用いた熱可塑性ポリエステル系ウレタン樹脂は、結晶速度が早いので初期接着性の点で優れており、好適である。

【0012】この発明においては、上記の熱可塑性ポリエステル系ウレタン樹脂に、粘着付与剤としてフェノール変成キシレンホルムアルデヒド樹脂又は／及びフェノール変成メシチレンホルムアルデヒド樹脂を適量配合し、これを適当な溶剤に溶解して主剤が調製される。

【0013】上記のフェノール変成キシレンホルムアルデヒド樹脂は、m-キシレンとホルムアルデヒドとを付加縮合させて得られる通常のキシレンホルムアルデヒド

樹脂にフェノール類を反応させ、過剰のフェノール類が残存する場合は、さらにホルムアルデヒドを添加して後縮合させて得られるオリゴマーである。この場合、キシレンホルムアルデヒド樹脂とフェノール類との比率は、一般に重量で5:5~7:3とされる。また、フェノール変成メシチレンホルムアルデヒド樹脂は、上記のm-キシレンに代えてメシチレンを用いて得られオリゴマーである。いずれのオリゴマーも、キシレン又はメシチレンホルムアルデヒド樹脂とフェノール類との比率は、一般に重量で5:5~7:3で、またその平均分子量は、一般に200~5000のものが用いられる。

【0014】キシレン又はメシチレンホルムアルデヒド樹脂に反応させるフェノール類としては、フェノール、クレゾール、ビスフェノールプロパン、ビスフェノールメタン、レゾルシン、ピロカテコール、ハイドロキノ、p-tert-ブチルフェノール、p-オクチルフェノール、p-シクロヘキシルフェノール、p-tert-アミノフェノール、p-フェニルフェノール、ビスフェノールスルホン、ビスフェノールエーテルなどが単独で或いは二種以上を混合して用いられる。特に、p-tert-ブチルフェノール単独又はp-tert-ブチルフェノールとフェノールとを混合して用いるのが好ましい。このようなフェノール変成キシレンホルムアルデヒド樹脂及びフェノール変成メシチレンホルムアルデヒド樹脂は、市販されており、容易に入手することができる。

【0015】フェノール変成キシレンホルムアルデヒド樹脂又は/及びフェノール変成メシチレンホルムアルデヒド樹脂は、熱可塑性ポリエステル系ウレタン樹脂100重量部に対して10~200重量部、好ましくは30~150重量部が配合される。この配合量が10重量部未満では常態接着強度が低下し、200重量部を越えると初期接着性が低下する。

【0016】これ等の樹脂配合物を溶解する溶剤としては、酢酸エチル、メチルエチルケトン、アセトン、トルエン、キシレン、ジクロルメタン、1,1,1-トリクロルエタンなどが単独で或いは二種以上を混合して用いられる。これ等の溶剤は、一般に樹脂配合物100重量部に対して50~5000重量部の範囲で用いられる。

【0017】また、この発明で用いるポリイソシアネート硬化剤としては、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネート；イソホロンジイソシアネート、水素添加トリレンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート等の脂環式ポリイソシアネートが用いられる。これ等のポリイソシアネート硬化剤は単独で或いは二種以上を混合して用いられる。

【0018】この発明のポリウレタン接着剤は、通常、前記の主剤と硬化剤とからなる二液混合型接着剤であり、使用する直前に主剤と硬化剤とを混合する。硬化剤は、前記主剤中の熱可塑性ポリエステル系ウレタン樹脂100重量部に対して、一般に1~200重量部の範囲で混合して用いられる。なお、必要に応じて、無機充填剤、着色剤、安定剤、反応促進剤等を添加してもよい。

【0019】こうして得られるこの発明のポリウレタン接着剤は、初期接着性、常態接着強度、耐熱性、耐水性などに優れ、プラスチック、金属、木材など各種材料の接着に広く使用される。特に、強い初期接着性が要求される曲面又は凹凸面を有する化粧シート被覆材料の製造に好適に用いられる。

【0020】以下に、曲面又は凹凸面を有する化粧シート被覆材料の製造方法について、説明する。化粧シートと曲面又は凹凸面を有する芯材とが用意される。化粧シートとしては、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ABS樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂、塩素化ポリプロピレン樹脂等の合成樹脂からなる無地又は文字や模様が印刷されたシート、木材のつき板シート、合成樹脂を含浸させたつき板シート、アルミ箔等の金属箔、紙、布などが用いられる。

【0021】曲面又は凹凸面を有する芯材としては、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ABS樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂、塩素化ポリプロピレン樹脂などの合成樹脂、天然木材、合板、パーティクルボード、硬質ファイバーボード、半硬質ファイバーボード、集成材などの木材、アルミニウム、鉄、ステンレスなどの金属からなる横断面が異形の成形体が用いられる。

【0022】まず、化粧シートが供給され、この化粧シートの裏面にこの発明のポリウレタン接着剤が塗布され、その後熱風等で乾燥される。接着剤の塗布は、ナイフコーター、ロールコーター、カーテンフローコーター、スプレー等で行われ、通常、塗布膜厚が1~500μm、好ましくは5~300μmとなるように塗布される。乾燥は、一般に常温~100℃、好ましくは40~60℃程度で1秒~30分、好ましくは5秒~1分間程度行われる。

【0023】次いで、この化粧シートが曲面又は凹凸面を有する芯材の表面に沿って被覆され、ロール等で圧着されるか或いは真空成形機のゴム板等で吸着される。圧力は、一般に0.1~10kg/cm(線圧)程度で瞬時に行われる。化粧シートと芯材との組み合わせは何ら制限されないが、特に好適な組み合わせは、合成樹脂シー

トと木材、合成樹脂シートと金属、合成樹脂シートと合成樹脂、つき板シートと木材である。こうして、曲面又は凹凸面を有する化粧シート被覆材料が製造される。

【0024】

【作用】熱可塑性ポリエステル系ウレタン樹脂を溶剤に溶解した主剤と、ポリイソシアネート硬化剤とからなるポリウレタン接着剤に、粘着付与剤としてフェノール変成キシレンホルムアルデヒド樹脂又は／及びフェノール変成メシチレンホルムアルデヒド樹脂が含まれると、初期接着性、接着強度、耐熱性がともに優れた接着剤が得られる。その理由は明らかでない。このような粘着付与剤は、従来のポリウレタン接着剤には用いられておらず、この点で特異である。

【0025】また、上記のポリウレタン接着剤を化粧シートの裏面に塗布し乾燥させ、これを曲面又凹凸面を有する芯材に被覆し接着させると、この接着剤は初期接着性が優れているので、貼り合わせ直後の化粧シートと芯材の曲面又は凹凸面との間に化粧シートの反発による浮きが発生しない。

【0026】

【実施例】以下、本発明の実施例及び比較例を示す。

実施例1

熱可塑性ポリエステル系ウレタン樹脂としてアジピン酸／ブタンジオール／トリレンジイソシアネート（デスモコール400：バイエル社製）100重量部と、粘着付与剤としてトーチルフェノール変成キシレンホルムアルデヒド樹脂（ニカノールHP100：三菱ガス化学社製）100重量部とを、ジクロルメタン450重量部に溶解して主剤を調製した。この主剤100重量部に、硬化剤として粗製ジフェニルメタンジイソシアネート（スミジュール44V20：住友バイエル社製）5重量部を混合してポリウレタン接着剤を製造した。

【0027】プロフィールラミネーター（PL-300：丸中商事社製）を用い、厚さ170μmの塩化ビニル樹脂シートを15m／分の速度で供給し、その片面にナイフコーターで上記接着剤を100μmの厚さの塗布し、40℃の熱風乾燥炉を通過させて乾燥させ、これを断面異形の半硬質ファイバーボードからなる芯材の表面から裏面の両縁部にかけて包み込むように被覆しながら、圧着ローラーで圧着して化粧シート被覆材料（建材）を製造した。なお、上記芯材は、長さ2m、幅100mm、厚さ20mmで、その表面に、深さと幅が約5mm、角のRが2mmの二本のU字状の溝が70mm間隔で長さ方向に設けられたものである。

【0028】また、上記のプロフィールラミネーターは、化粧シートを連続的に送り出す供給ロールと、接着剤を化粧シートに塗布するナイフコーターと、塗布された接着剤を乾燥する熱風乾燥器と、一定長さの芯材を供給する芯材供給器と、化粧シートを芯材に被覆しながら化粧シートを芯材の曲面又は凹凸面に沿って圧着する圧

着ロールと、化粧シートを芯材の長さに合わせて切断するカッターとを備えている。この化粧シート被覆建材について、下記の方法で、初期接着性、常態剥離接着強さ、耐熱クリープ性を測定した。その結果を表1に示す。

【0029】(1) 初期接着性

製造直後の化粧シート被覆建材について、表面凹凸部の化粧シートに浮き等の異常が有るか否かを目視で判定した。

10 【0030】(2) 常態剥離強度

化粧シート被覆建材の平面部を長さ100mm×幅25mmの寸法に切断し、予め化粧シートの一端部を剥離させ、これを20℃で2日間保持した後、芯材と化粧シートの一端部をチャックに固定し、温度20℃、湿度60％RHの雰囲気中でオートグラフを用い200mm／分の引張速度で、180度剥離強度を測定した。

【0031】(3) 耐熱クリープ性

化粧シート被覆建材の平面部を長さ100mm×幅25mmの寸法に切断し、予め化粧シートの一端部を剥離させ、これを20℃で2日間保持した後、垂直に保持し芯材の上端を固定して化粧シートの一端部に500gの分銅を取り付け、60℃の雰囲気中で24時間経過後の180度剥離長さを測定した。

【0032】実施例2

実施例1において、粘着付与剤をフェノール／トーチルフェノール変成キシレンホルムアルデヒド樹脂（ニカノールHP210：三菱ガス化学社製）に変更した。それ以外は実施例1と同様である。その結果を表1に示す。

30 【0033】実施例3

実施例1において、粘着付与剤をトーチルフェノール変成キシレンホルムアルデヒド樹脂（ニカノールHP70：三菱ガス化学社製）に変更した。それ以外は実施例1と同様である。その結果を表1に示す。

【0034】実施例4

実施例1において、粘着付与剤をトーチルフェノール変成キシレンホルムアルデヒド樹脂（ニカノールHP120：三菱ガス化学社製）に変更した。それ以外は実施例1と同様である。その結果を表1に示す。

40 【0035】実施例5

実施例1において、熱可塑性ポリエステル系ウレタン樹脂としてアジピン酸／ヘキサジオール／トリレンジイソシアネート（デスモコール500：バイエル社製）に変更した。それ以外は、実施例1と同様である。その結果を表1に示す。

【0036】実施例6

実施例1において、粘着付与剤の配合量を30重量部に変更した。それ以外は実施例1と同様である。その結果を表2に示す。

50 【0037】実施例7

実施例1において、粘着付与剤の配合量を50重量部に変更した。それ以外は実施例1と同様である。その結果を表2に示す。

【0038】実施例8

実施例1において、粘着付与剤の配合量を150重量部に変更した。それ以外は実施例1と同様である。その結果を表2に示す。

【0039】実施例9

実施例1において、粘着付与剤をトープチルフェノール変成メシチレンホルムアルデヒド樹脂（ニカノールHP 150：三菱ガス化学社製）に変更した。それ以外は実施例1と同様である。その結果を表2に示す。

【0040】実施例10

実施例1において、熱可塑性ポリエステル系ウレタン樹脂としてアジピン酸／ヘキサンジオール／トリレンジイソシアネート（デスモコール500：バイエル社製）に変更した。また、粘着付与剤をトープチルフェノール変成メシチレンホルムアルデヒド樹脂（ニカノールHP 150：三菱ガス化学社製）に変更した。それ以外は実施例1と同様である。その結果を表2に示す。

【0041】比較例1

実施例1において、粘着付与剤をキシレンホルムアルデヒド樹脂（ニカノールH：三菱ガス化学社製）に変更し

た。それ以外は実施例1と同様である。その結果を表3に示す。

【0042】比較例2

実施例1において、粘着付与剤をトープチルフェノール樹脂（ヒタノール643KN：日立化成社製）に変更した。それ以外は実施例1と同様である。その結果を表3に示す。

【0043】比較例3

実施例1において、粘着付与剤をテルペンフェノール樹脂（タマノール803荒川化学社製）に変更した。それ以外は実施例1と同様である。その結果を表3に示す。

【0044】比較例4

実施例1において、粘着付与剤をロジンエステル樹脂（エステルガムH：荒川化学社製）に変更した。それ以外は実施例1と同様である。その結果を表3に示す。

【0045】比較例5

実施例1において、粘着付与剤をクマロンインデン樹脂（クマロンV120：新日鉄化学社製）に変更した。それ以外は実施例1と同様である。その結果を表3に示す。

【0046】

【表1】

		実 施 例				
		1	2	3	4	5
接 着 剤 の 組 成 (重 量 部)	<u>熱可塑性ポリエステル系ウレタン樹脂</u>					
	・ アジピン酸/ブタンジオール/トリレンジイソシアネート(デスモコール400)	100	100	100	100	—
	・ アジピン酸/ヘキサジオール/トリレンジイソシアネート(デスモコール500)	—	—	—	—	100
	<u>粘着付与剤</u>					
	・ ｴｰﾌﾟﾁﾙﾌｴﾉｰﾙ変性キシレンホルムアルデヒド樹脂(ニカノールHP100)	100	—	—	—	100
	・ フェノール/ｴｰﾌﾟﾁﾙﾌｴﾉｰﾙ変性キシレンホルムアルデヒド樹脂(ニカノールHP210)	—	100	—	—	—
	・ ｴｰﾌﾟﾁﾙﾌｴﾉｰﾙ変性キシレンホルムアルデヒド樹脂(ニカノールHP70)	—	—	100	—	—
接 着 性	・ ｴｰﾌﾟﾁﾙﾌｴﾉｰﾙ変性キシレンホルムアルデヒド樹脂(ニカノールHP120)	—	—	—	100	—
	<u>溶剤</u>					
	・ ジクロルメタン	450	450	450	450	450
接 着 性	<u>ポリイソシアネート 硬化剤</u>					
	・ ジフェニルメタンジイソシアネート	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5
	<u>初期接着性</u> (接着直後の異常の有無)	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
接 着 性	<u>常態剥離強度</u> (kg/25mm幅) (20℃×60%RH)	3.5	3.6	3.4	3.3	3.7
	<u>耐熱クリープ</u> (mm/25mm幅) (60℃×500 g)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

		実 施 例				
		6	7	8	9	10
接 着 剤 の 組 成 (重 量 部)	<u>熱可塑性ポリエステル系ウレタン樹脂</u>					
	・ アジピン酸/ブタンジオール/トリレンジイソシアネート (デスモコール400)	100	100	100	100	—
	・ アジピン酸/ヘキサジオール/トリレンジイソシアネート (デスモコール500)	—	—	—	—	100
	<u>粘着付与剤</u>					
	・ ｔ-ブチルフェノール変性キシレンホルムアルデヒド樹脂 (ニカノールHP100)	30	50	150	—	—
	・ ｔ-ブチルフェノール変性メチルホルムアルデヒド樹脂 (ニカノールHP150)	—	—	—	100	100
	<u>溶剤</u>					
	・ ジクロルメタン	450	450	450	450	450
	<u>ポリイソシアネート 硬化剤</u>					
	・ ジフェニルメタンジイソシアネート	29	30	35	32.5	32.5
接 着 性	<u>初期接着性</u> (接着直後の異常の有無)	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	<u>常態剝離強度</u> (kg/25mm幅) (20℃×60%RH)	2.9	3.1	3.4	3.2	3.5
	<u>耐熱クリープ</u> (mm/25mm幅) (60℃×500g)	1.0	0.5	1.0	1.0	1.0

		比 較 例				
		1	2	3	3	5
接 着 剤 の 組 成 (重 量 部)	<u>熱可塑性ポリエステル系ウレタン樹脂</u>					
	・アジピン酸/ブタンジオール/トリレンジイソシアネート(デスモコール400)	100	100	100	100	100
	<u>粘着付与剤</u>					
	・キシレンホルムアルデヒド樹脂(ニカールH)	100	—	—	—	—
	・トーチアルフェノール樹脂(ヒタール634KN)	—	100	—	—	—
	・テルペンフェノール樹脂(タマル803)	—	—	100	—	—
接 着 性	・ロジンエステル樹脂(エステルガムH)	—	—	—	100	—
	・クマロンインデン樹脂(クマロンV120)	—	—	—	—	100
	<u>溶剤</u>					
	・ジクロルメタン	450	450	450	450	450
	<u>ポリイソシアネート 硬化剤</u>					
	・ジフェニルメタンジイソシアネート	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5
接 着 性	<u>初期接着性</u> (接着直後の異常の有無)	浮き	浮き	浮き	浮き	異常なし
	<u>常態剝離強度</u> (kg/25mm幅)(20℃×60%RH)	1.4	0.3	0.1	0.1	1.5
	<u>耐熱クリープ</u> (mm/25mm幅)(60℃×500g)	80<	80<	80<	80<	80<

【0049】

【発明の効果】上述の通り、この発明のポリウレタン接着剤は、熱可塑性ポリエステル系ウレタン樹脂に、粘着付与剤としてフェノール変成キシレンホルムアルデヒド樹脂又は／及びフェノール変成メシチレンホルムアルデヒド樹脂を配合し、これを溶剤に溶解した主剤と、ポリイソシアネート硬化剤とからなり、特に、粘着付与剤としてフェノール変成キシレンホルムアルデヒド樹脂又は／及びフェノール変成メシチレンホルムアルデヒド樹脂を配合することにより、従来のポリウレタン接着剤に較べ、初期接着性、常態接着強度、耐熱性がともに優れ

る。また、耐水性も優れる。したがって、この接着剤は、プラスチック、金属、木材など各種材料の接着に広く使用される。

【0050】また、この発明の化粧シート被覆材料の製造方法は、上記のポリウレタン接着剤を化粧シートの裏面に塗布し乾燥させ、これを曲面又は凹凸面を有する芯材に被覆して接着させるものであり、接着剤の有する優れた初期接着性により、化粧シートが芯材の曲面又は凹凸面から浮くのが防止され、作業性に優れ、且つ常態接着強度、耐熱性及び耐水性に優れた曲面又は凹凸面を有する化粧シート被覆材料が得られる。このようにして得ら

れる化粧シート被覆材料は、建材や自動車内装材などに＊ ＊好適に使用される。

【手続補正書】

【提出日】平成4年11月2日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】上記のフェノール変成キシレンホルムアルデヒド樹脂は、キシレンとホルムアルデヒドとを付加縮合させて得られる通常のキシレンホルムアルデヒド樹脂にフェノール類を反応させ、過剰のフェノール類が残存する場合は、さらにホルムアルデヒドを添加して後縮合させて得られるオリゴマーである。この場合、キシレンホルムアルデヒド樹脂とフェノール類との比率は、一般に重量で5:5~7:3とされる。また、フェノール変成キシレンホルムアルデヒド樹脂は、上記のキシレンに代えてメシチレンを用いて得られたオリゴマーである。いずれのオリゴマーも、キシレン又はメシチレンホルムアルデヒド樹脂とフェノール類との比率は、一般に重量で5:5~7:3で、またその平均分子量は、一般に200~5000のものが用いられる。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正内容】

【0023】次いで、この化粧シートが曲面又は凹凸面を有する芯材の表面に沿って被覆され、ロール等で圧着されるか或いは真空成形機のゴム板等で吸着される。圧力は、一般に0.1~10kg/cm(線圧)程度で瞬時に行われる。化粧シートと芯材との組み合わせは何ら制限されないが、特に好適な組み合わせは、合成樹脂シートと木材、合成樹脂シートと金属、合成樹脂シートと合成樹脂、つき板シートと木材である。こうして、曲面又は凹凸面を有する化粧シート被覆材料が製造される。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0048

【補正方法】変更

【補正内容】

【0048】

【表3】

		比較例				
		1	2	3	4	5
接 着 剤 の 組 成 (重 量 部)	<u>熱可塑性ポリエステル系ウレタン樹脂</u>					
	・ アジピン酸/ブタンジオール/トリレンジイソシアネート(デスモコール400)	100	100	100	100	100
	<u>粘着付与剤</u>					
	・ キシレンホルムアルデヒド樹脂(ニカノールH)	100	—	—	—	—
	・ ｴｰﾌﾟﾁﾙﾌｴﾈｰﾙ樹脂(ヒタノール634KN)	—	100	—	—	—
	・ ｴﾙﾍﾞﾝﾌｴﾈｰﾙ 樹脂(ﾀﾏﾉｰﾙ803)	—	—	100	—	—
	・ ｴﾛｼﾝｴｽﾃﾙ 樹脂(ｴｽﾃﾙｶﾑ H)	—	—	—	100	—
接 着 性	・ ｸﾏﾛﾝｲﾝﾃﾞﾝ樹脂(ｸﾏﾛﾝV120)	—	—	—	—	100
	<u>溶剤</u>					
	・ ジクロルメタン	450	450	450	450	450
	<u>ポリイソシアネート 硬化剤</u>					
	・ ジフェニルメタンジイソシアネート	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5
接 着 性	<u>初期接着性</u> (接着直後の異常の有無)	浮き	浮き	浮き	浮き	異常なし
	<u>常態剝離強度</u> (kg/25mm幅)(20℃×60%RH)	1.4	0.3	0.1	0.1	1.5
	<u>耐熱クリープ</u> (mm/25mm幅)(60℃×500g)	80<	80<	80<	80<	80<